

(11)Publication number :

JP07-220759

(43)Date of publication of application :

18.08.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

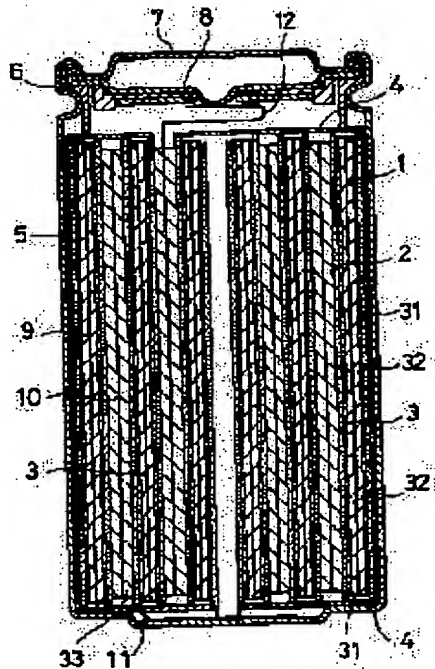
(21)Application number : 06-010091

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 31.01.1994

(72)Inventor : KOIKE TAKESHI
BENNO HIROSHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY



(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress an active material from coming off from an electrode at the time of manufacture so as to prevent an internal short-circuit from being generated by forming a porous protecting film of specific thickness in a surface of any active material applied layer of negative and positive electrodes.

CONSTITUTION: A battery has a negative electrode 1 formed with a negative electrode active material layer 32 in a collector 9 and a positive electrode 2 formed with a positive electrode active material layer 33 in a collector 10. A porous protecting film 31 of 0.1 to 200 μ m thickness is formed in any surface of these

positive-negative electrode active material layers 33, 32. In this way, during the time until an electrode is stored in a battery case 5, even when more or less contact is provided in the surface, since an active material is firmly connected to the protecting film 31, an internal short-circuit of the battery, induced by the active material coming

off from the electrode to restick to the electrode surface, is prevented. Electrode reaction between the electrode and an electrolytic ion in the electrolyte is prevented from being disturbed.

[0023] A non-woven fabric or a coating membrane is an example of the porous protecting film. The coating membrane is prepared by coating micro powder slurry made by dispersing the micro powder together with binder in a solvent.

[0025] It is achieved to attach the non-woven fabric to the surface of an active material layer by using adhesive and so on. Even without using the special means like this, as shown in Figure 1, it is also achieved by preparing an active material coating membrane 23 by coating slurry comprising active material 22 on both sides of a current collector 21, putting non-woven fabric 24 directly on the coating membrane 23 when this active material coating membrane 23 is wet, and drying. Because the non-woven fabric 24 is adhered to the surface by drying the active material coating membrane 23, the active material layer is prepared in the shape that the non-woven fabric is adhered to the surface.

[0032] In the case that an insulating material is used as the protecting film, it is possible to let this protecting film have the function as a separator without using the separator.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-220759

(43)公開日 平成7年(1995)8月18日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/40
4/02

識別記号

Z
B

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-10091

(22)出願日 平成6年(1994)1月31日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 小池 武志

東京都渋谷区渋谷2丁目22番3号 株式会
社ソニー・エナジー・テック内

(72)発明者 辨野 博

東京都渋谷区渋谷2丁目22番3号 株式会
社ソニー・エナジー・テック内

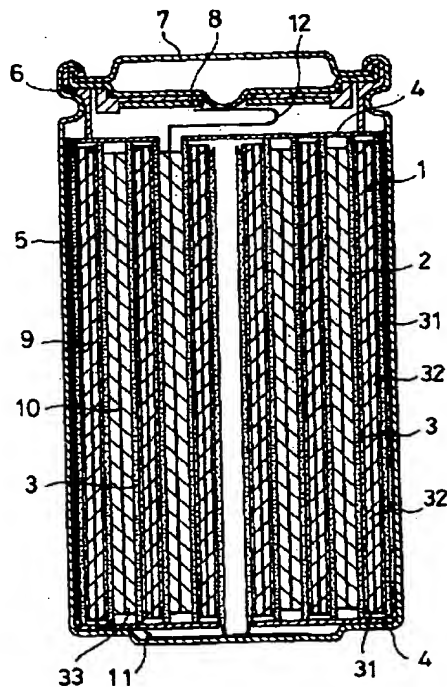
(74)代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【構成】 集電体9に負極活物質層32が形成されてなる負極1と、集電体10に正極活物質層33が形成されてなる正極2を有する非水電解液二次電池において、負極活物質層32、正極活物質層33のいずれかの表面に厚さ0.1~200 μ mの多孔性保護膜31を形成する。

【効果】 活物質層表面に形成した保護膜によって、活物質層を形成した後、電極が電池缶内に収納されるまでの間に発生する活物質の脱落、再付着が防止できる。したがって、電極表面に再付着した活物質によって誘発される電池の内部ショートが防止でき、高い信頼性、安全性を有する非水電解液二次電池が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 集電体に負極活物質塗布層を積層してなる負極と、集電体に正極活物質塗布層を積層してなる正極と、非水電解液を有する非水電解液二次電池において、

負極活物質塗布層、正極活物質塗布層のいずれかの表面に厚さ0.1～200 μ mの多孔性保護膜が形成されていることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 多孔性保護膜は、不織布であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 多孔性保護膜は、樹脂結着剤と固体粒子からなることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、例えば負極活物質として炭素材料のようなりチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な物質を用い、正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物等のリチウム複合酸化物を用いる非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子技術の進歩により、電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら電子機器に使用される電池に対しても高いエネルギー密度を有することが強く要求されるようになってきている。

【0003】 従来、これら電子機器に使用される二次電池としては、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等の水系電解液二次電池が挙げられる、これら電池は、放電電圧が低く、エネルギー密度の高い電池を得るという点では不十分である。

【0004】 そこで、最近、上述のニッケル・カドミウム電池などに代わる二次電池として、負極活物質として炭素材料のようなりチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な物質を用い、正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物等のリチウム複合酸化物を用い、電解液として非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる非水電解液を用いる非水電解液二次電池の研究・開発が盛んに行われている。

【0005】 この電池は、電池電圧が高く、自己放電も少ないといった長所を有し、高いエネルギー密度を発揮する。

【0006】 上記炭素材料やリチウム複合酸化物を実際に活物質として用いるには、これらを平均粒径5～50 μ mの粉末とし、バインダーとともに溶媒に分散させて負極合剤スラリー、正極合剤スラリーをそれぞれ調製する。そして、この各スラリーを集電体となる金属箔に塗布し、負極活物質層、正極活物質層を形成する。この集電体に負極活物質層、正極活物質層がそれぞれ積層された形の負極、正極を、間にセパレータを介して互いを隔離し、その状態で電池缶内に収納する。

【0007】 ここで、上述のような非水電解液二次電池において注意する点は、これに用いられる非水電解液が、水系電解液に比べると電導度が2桁位小さいことである。したがって、十分な電池性能を得るには、電池の構造をできるだけ電解質が移動し易いかたちとすることが必要となる。

【0008】 このため、上記非水電解液二次電池では、正極と負極を隔離するためのセパレータとして、厚さ10～50 μ m程度の非常に薄いセパレータを使用するようにしている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上述の如く非水電解液二次電池において、電極は集電体上に粉末の活物質を含んだ合剤スラリーを塗布して活物質層を積層することで作製され、その後電池缶内に収納される。

【0010】 このとき、活物質層が形成された電極は、電池缶内に収納されるまでの間には、電極とセパレータとの積層工程や所定の電極形状に裁断する裁断工程等、各種工程を通過する。通常、これら工程は、大量生産を目的として電極を長尺状の電極原反として作製し、これを巻き出しロール、巻き取りロール、ガイドローラ等の走行系を用いて走行させ、この間に順次連続して行う。

【0011】 しかし、この電極原反の走行に際しては、活物質層がガイドローラ等と接触することによって該活物質層から活物質が脱落し、脱落した活物質の一部が電極の表面に再び付着するといった不都合が生じている。

【0012】 電極表面に再付着した脱落活物質は、粒径が5～50 μ mとセパレータの厚みと略同じ程度であるため、組み立てられた電池内でセパレータを貫通し、内部ショートを引き起こすという問題を誘発する。

【0013】 そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、製造に際する電極からの活物質の脱落を抑え、内部ショートの発生が防止できる非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】 上述の目的を達成するために、本発明の非水電解液二次電池は、集電体に負極活物質塗布層を積層してなる負極と、集電体に正極活物質塗布層を積層してなる正極と、非水電解液を有する非水電解液二次電池において、上記負極活物質塗布層、正極活物質塗布層の少なくともいずれかの表面に厚さ0.1～200 μ mの多孔性保護膜が形成されていることを特徴とするものである。

【0015】 また、多孔性保護膜は、不織布であることを特徴とするものである。さらに、多孔性保護膜は、樹脂結着剤と固体粒子からなることを特徴とするものである。

【0016】 本発明が適用される非水電解液二次電池は、集電体に負極活物質層を積層してなる負極と、集電体に正極活物質層を積層してなる正極と、非水電解液を

有してなるものである。

【0017】本発明では、このような非水電解液二次電池の内部ショートの原因を抑えるために、上記正極、負極の少なくともいずれかの活物質層表面に多孔性保護膜を形成することとする。

【0018】すなわち、このような非水電解液二次電池において、正極、負極は、それぞれ集電体上に粉末の活物質を含んだ合剤スラリーを塗布して活物質層を積層することで作製され、その後電池缶内に収納される。ここで、活物質層が形成された電極は、電池缶内に収納されるまでの間に、さらにセパレータとの積層工程や裁断工程等、各種工程を通過する。この作製から電池缶への収納までの間に、活物質層の特に表面付近に存在する活物質が脱落し、さらにこの脱落活物質の一部が電極に再付着する場合がある。電極に再付着した活物質は完成した電池内で内部ショートを引き起こす原因となる。

【0019】そこで、本発明では、このような脱落活物質によって発生する内部ショートを抑えるために、正極、負極の少なくともいずれかの活物質層表面に、多孔性保護膜を形成し、活物質層からの活物質の脱落を防止することとする。

【0020】活物質層形成後、その表面に上記多孔性保護膜を形成すると、活物質層表面に存在する活物質が保護膜に強固に結合される。このような保護膜形成後であれば、電極が電池缶内に収納されるまでの間に、表面に多少の接触があったとしても、表面の活物質が保護膜に強固に結合されているので、活物質が電極から脱落するといったことがない。したがって、脱落活物質の再付着によって誘発される上記内部ショートが防止されることになる。

【0021】ここで、保護膜として多孔性のものを用いるのは、電極の本来の機能、すなわち電解液中の電解質イオンとの電極反応を保護膜が妨げるのを防止するためである。

【0022】なお、この多孔性保護膜の厚さは、0.1～200 μm の範囲とする必要がある。多孔性保護膜の厚さが0.1 μm 未満の場合には、保護効果が不足し、活物質の脱落を十分防止することができない。また、多孔性保護膜の厚さが200 μm を超える場合には、当該保護膜が電極の電解液中イオンとの反応を妨げ、電池性能が劣化する。

【0023】このような多孔性保護膜としては、不織布や、微粒子を結着剤とともに溶媒に分散させた微粒子スラリーを塗布することで形成されるコーティング膜が挙げられる。

【0024】不織布としては、膜形成時の温度に耐え、電解液の非水溶媒に不溶な材質のものを選択することが必要であり、さらに単位面積当たりの重量を活物質脱落防止効果を損なわない範囲でできるだけ小さくできるものが望ましい。例えばマニラ麻等が使用できる。また、

マニラ麻のように絶縁性材質に限らず、電極反応の円滑性を考慮して電子伝導性を有するものであっても良い。

【0025】活物質層表面に不織布を保持させるには、接着剤等を用いても良いが、このような特別な手段を用いなくとも、図1に示すように、集電体21両面に活物質22を含有するスラリーを塗布して活物質塗膜23を形成し、この活物質塗膜23が濡れた状態にあるうちに、塗膜23上に直接不織布24を載せ、乾燥させれば良い。活物質塗膜23の乾燥とともに不織布24がその表面に貼着され、表面に不織布が貼り合わされたかたちで活物質層が形成される。

【0026】一方、上記多孔性保護膜としては、上述の如く不織布以外に微粒子スラリーを塗布することで形成されるコーティング膜であっても良い。

【0027】すなわち、図2に示すように、活物質25を含有する電極活物質層26表面に微粒子27が結着剤とともに溶媒に分散されてなる微粒子スラリー28を塗布すると、スラリー28中の結着剤が固体微粒子27同士の接触界面あるいは固体微粒子27と活物質層26との接触界面近傍に集まる。これにより、この接触界面以外の部分がいわば孔の空いた状態になり、このような孔部を多数有する保護膜が形成される。

【0028】上記微粒子スラリーに含有させる微粒子としては、電解液の非水溶媒に不溶であることが必要であり、アルミナ粉末、 SiO_2 粉末（シリカ）、ポリエチレン樹脂等の絶縁性微粒子や、電極反応を考慮してカーボン粉末等の電子伝導性を有するものであっても良い。

【0029】但し、カーボン粉末を保護膜に用いる場合には、これが脱落して電極表面に再付着してしまうと、活物質層の活物質が脱落して再付着した場合と同様にこれが原因して内部ショートが発生する虞れがある。したがって、このようなカーボン粉末の脱落を確実に防止するために、カーボン粉末に対する結着剤の量を接触界面による孔部形成効果が維持できる範囲で、ある程度大きくすることが望ましい。例えば、活物質層における結着剤の含有率の1.5倍の量で、保護膜に結着剤を含有させれば良い。

【0030】これら微粒子の粒径は、0.1～50 μm の範囲であれば差し支えないが、電解液の浸透性、保護膜の厚みの制御等の観点から、5～10 μm であることが望ましい。

【0031】また、結着剤としては、ポリフッ化ビニリデンの他、耐電解液性を有するものであればゴム性の樹脂等も使用できる。

【0032】以上、保護膜に用いられる各種材料を例示したが、このうち絶縁性材料を保護膜に用いる場合には、セパレータを排除してこの保護膜にセパレータとしての機能も併せ持たせるようにしても良い。これにより、セパレータにかかるコストが削減でき生産効率の向上に有利である。

【0033】このような多孔性保護膜が設けられる負極、正極に用いられる負極活物質、正極活物質としては、この種の非水電解液二次電池において通常用いられているものがいずれも使用可能である。

【0034】例えば、負極活物質としては、リチウム等のアルカリ金属や、充放電反応に伴いリチウム等のアルカリ金属をドーブ/脱ドーブする材料を用いることができる。後者の例としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の導電性ポリマー、あるいはコークス、ポリマー炭、カーボン・ファイバー等の炭素材料を用いることができるが、単位体積当りのエネルギー密度が大きい点から、炭素質材料を使用することが望ましい。炭素質材料としては、熱分解炭素類、コークス類（石油コークス、ピッチコークス、石炭コークス等）、カーボンブラック（アセチレンブラック等）、ガラス状炭素、有機高分子材料焼成体（有機高分子材料を500℃以上の適当な温度で不活性ガス気流中、あるいは真空中で焼成したもの）、炭素繊維等が用いられる。

【0035】一方、正極活物質としては、二酸化マンガ
ン、五酸化バナジウムのような遷移金属酸化物や、硫化
鉄、硫化チタンのような遷移金属カルコゲン化物、さら
にはこれらとリチウムとの複合化合物などを用いること
ができる。特に、高電圧、高エネルギー密度が得られ、
サイクル特性にも優れることから、リチウム・コバルト
複合酸化物やリチウム・コバルト・ニッケル複合酸化物
が望ましい。

【0036】また、上記電池に使用される電解液として
は、例えばリチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に
溶解した電解液が用いられる。ここで有機溶媒として
は、特に限定されるものではないが、例えばプロピレン
カーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボ
ネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシ
エタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラク
トン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサラン、4-
メチル-1, 3-ジオキサラン、ジエチルエーテル、
スルホラン、メチルスルホラン、セトニトリル、プロピ
オニトリル等の単独もしくは二種類以上の混合溶媒が使用
できる。

【0037】電解質も従来より公知のものがいずれも使用
でき、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、
 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等がある。

【0038】

【作用】集電体に負極活物質層を積層してなる負極と、
集電体に正極活物質層を積層してなる正極と、非水電解
液を有する非水電解液二次電池において、負極活物質
層、正極活物質層の少なくともいずれかの表面に、厚さ
0.1~200μmの多孔性保護膜を形成すると、活物
質層表面に存在する活物質が保護膜に強固に結合され
る。このような保護膜形成後であれば、電極が電池缶内

に収納されるまでの間に、電極表面に多少の接触があっ
たととしても、表面の活物質が保護膜に強固に結合されて
いるので、活物質が電極から脱落するといったことがな
い。したがって、電極が電池缶内に収納されるまでの間
に、脱落し、電極表面に再付着した活物質によって誘発
される電池の内部ショートが防止される。

【0039】また、この保護膜は、多孔性であるので、
これを形成することで電極の本来の機能、すなわち電解
液中の電解質イオンとの電極反応が妨げられることはな
く、上記効果は電池性能を劣化させることなく獲得され
る。

【0040】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例について実験結
果に基づいて説明する。

【0041】実施例1

本実施例は活物質層表面に形成する保護膜として不織布
を用いた例である。

【0042】本実施例で作製した非水電解液二次電池の
構成を図1に示す。上記非水電解液二次電池は以下のよ
うにして作製した。

【0043】まず、負極1は次のようにして作製した。
出発原料として石油ピッチを用い、これを焼成して粗粒
状のピッチコークスを得た。この粗粒状のピッチコーク
スを粉碎して平均粒径20μmの粉末とし、この粉末を
不活性ガス中、温度1000℃で、焼成して不純物を除
去し、コークス材料粉末を生成した。

【0044】このようにして生成したコークス材料粉末
を負極活物質担持体とし、このコークス材料粉末90重
量部を、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)
10重量部と混合し、負極合剤を調製した。この負
極合剤を溶剤であるN-メチルピロリドンに分散させて
負極合剤スラリーとした。

【0045】次に、この負極合剤スラリーを負極集電体
9となる厚さ10μmの帯状の銅箔の両面に塗布すると
同時に、塗膜がまだ濡れている状態のうちに、塗膜上に
保護膜となる不織布を載せ、乾燥させた。その結果、表
面に不織布31が貼り合わされたかたちの負極活物質層
32が形成された。

【0046】なお、本実施例では、不織布としてマニラ
麻を用いた。このマニラ麻は、1m²当たりの重量が1
1g、厚さが40μmである。

【0047】そして、このようにして表面に保護膜31
を有して形成された負極活物質層32を、ローラプレス
機により圧縮成形することで帯状負極を作製した。な
お、帯状負極1は、成形後の負極活物質層32の膜厚が
両面共に90μmで同一であり、幅が55.6mm、長
さが551.5mmである。

【0048】次に、正極2を次のようにして作製した。
炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルとを混合
して、空气中、温度900℃で5時間焼成することによ

ってLiCoO₂を得た。

【0049】このLiCoO₂を正極活物質とし、このLiCoO₂ 91重量部を、導電剤としてグラファイト6重量部と結着剤としてPVdF3重量部と混合し、正極合剤を調製した。この正極合剤をN-メチルピロリドンに分散させて正極合剤スラリーとした。

【0050】次に、この正極合剤スラリーを正極集電体10となる厚さ20μmの帯状のアルミニウム箔の両面に均一の塗布して乾燥することで正極活物質層33を形成し、圧縮成形することで帯状正極2を作製した。この帯状正極2は、成形後の正極活物質層33の厚さが両面共に70μmで同一であり、幅が53.6mm、長さが523.5mmである。

【0051】以上のようにして作製した帯状負極1と帯状正極2を、セパレータ3となる厚さ25μm、幅58.1mmの微多孔性ポリプロピレンフィルムを介して、負極1、セパレータ3、正極2、セパレータ3の順に積層して4層構造の積層電極体とした。そして、この積層電極体をその長さ方向に沿って負極1を内側にし、渦巻型に多数回巻回し、さらに最外周に位置するセパレータの端部をテープ20で固定し、渦巻式電極体を作製した。この渦巻式電極体は、中心部の中空部分の内径が3.5mm、外径が17.0mmである。

【0052】以上のように作製した渦巻式電極体を、ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶5内に収納し、渦巻式電極体上下両面に絶縁板4を設置した。そして、負極1及び正極2の集電を行うためにアルミニウム製リード12を正極集電体10から導出して電池蓋7に、ニッケル製負極リード11を負極集電体9から導出して電池缶5に溶接した。

【0053】次に、渦巻式電極体が収納された電池缶5の中に、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等容量混合溶媒にLiPF₆を1モル/lなる割合で溶解した非水電解液を5.0g注入して、渦巻式電極体に含浸させた。

【0054】そして、アスファルトで表面を塗布した絶縁封ロガスケット6を介して電池缶5をかしめることで電池蓋7を固定し、電池内に気密性を保持させ、直径18mm、高さ65mmの円筒形非水電解液二次電池を作成した。

【0055】実施例2

本実施例は活物質層表面に形成する保護膜としてコーティング膜を用いた例である。

【0056】負極の負極活物質層及び保護膜の形成を以

下のようにして行うこと以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作成した。但し、ここでは正極の正極活物質層の厚さを両面共に65μmとし、セパレータとして厚さが15μmの微多孔性フィルムを用いた。

【0057】すなわち、実施例1と同様にして調製した負極合剤スラリーを、負極集電体となる銅箔の両面に塗布、乾燥することで負極活物質層を形成した。

【0058】一方、平均粒径約10μm程度のアルミナ粉末72重量部、結着剤としてPVdF3重量部、溶剤としてN-メチルピロリドン25重量部を混合して、保護膜材料となる微粒子スラリーを調製した。

【0059】そして、この微粒子スラリーを負極集電体上に形成された負極活物質層表面に塗布厚20μm程度で塗布、乾燥し、多孔性保護膜を形成した。次いで、この保護膜が表面に形成された負極活物質層をローラプレス機により圧縮成形して帯状負極を作成した。帯状負極は、成形後の負極活物質層の膜厚が両面共に85μmで同一である。

【0060】実施例3

本実施例は電極活物質層表面に形成する保護膜としてコーティング膜を用い、且つセパレータを排除した例である。

【0061】積層電極体を作製するに際して帯状負極と帯状正極の間にセパレータを介在させず、帯状負極と帯状正極のみを積層し、負極が内側になるように渦巻き状に多数回巻回すること以外は実施例2と同様にして非水電解液二次電池を作成した。但し、この場合も渦巻式電極体は、中心部の中空部分の内径が3.5mm、外径が17.0mmである。また、負極活物質層の厚さを90μm、正極活物質層の厚さを70μmとした。

【0062】比較例

負極活物質層表面に不織布を貼り合わせないこと以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作成した。

【0063】以上のようにして作製した各電池について、内部ショートが発生率を調べた。

【0064】なお、内部ショートが発生率を測定するには、作成された電池について、作成後直ちに初充電を行い、2週間放置した。そして、2週間放置後、開路電圧を測定し、この電圧が基準以下の電圧を「内部ショート有り」と判断した。以上のようにして測定した電池の内部ショートが発生率を表1に示す。

【0065】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例
内部ショート発生率	2.5%	2.0%	3.0%	25.0%

物質層を形成した後、電極が電池缶内に収納されるまでの間に発生する活物質の脱落、再付着が防止できる。したがって、電極表面に再付着した活物質によって誘発される電池の内部ショートが防止でき、高い信頼性、安全性を得ることができる。

【0067】また、さらに、実施例3の電池は、セパレータを用いていないにもかかわらず、内部ショートが確実に抑えられており、セパレータがないことで何ら支障を生じていない。このことから、保護膜として絶縁膜を用いれば、これをセパレータとして併用することができ、セパレータにかかるコストを削減できるといった副次的効果が得られることがわかった。

【0068】なお、以上の実施例では、負極のみに保護膜を形成した場合を例にしているが、勿論、正極のみに保護膜を形成した場合あるいは負極、正極の両方に保護膜を形成した場合でも同様の効果が得られる。

【図3】本発明を適用した非水電解液二次電池の一構成例を示す概略縦断面図である。

【発明の効果】以上の説明からも明かなように、本発明の非水電解液二次電池は、負極活物質層、正極活物質層のいずれかの表面に厚さ0.1～200μmの多孔性保護膜が形成されているので、この保護膜によって、活

1 負極

2 正極

3 セパレータ

9 負極集電体

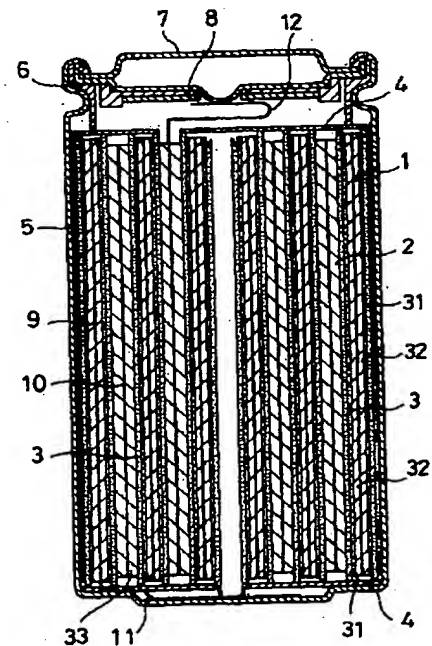
10 正極集電体

3.1 多孔性保護膜

3 2 負極活物質層

3 3 正極活物質層

【図 3】



A cross-sectional view of a multi-layered structure 21. It consists of a central core 21 made of a grid of circles, surrounded by a thin layer 26, a thicker layer 27, and an outermost layer 28. The layers 26, 27, and 28 are shown with different hatching patterns.